

# SÍNTESIS DE POLIETILENO CON EL MONÓMERO POLAR DE 4-PENTEN-1-TRIIISOPROPILVINÍLOXISILANO VÍA METALOCENOS EMPLEANDO EL CATALIZADOR $(nBuCp)_2ZrCl_2$ ACTIVADO CON METILALUMINOXANO (MAO).

E. G. De Casas Ortiz, G. Cadenas Pliego\*, I. Palos Pizarro.

*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna No 140 Saltillo, Coahuila  
México 25100, Tel. (844) 438-98-30. [gpliego@ciga.mx](mailto:gpliego@ciga.mx)*

**Abstract.-** En el presente trabajo de investigación se llevo a cabo la modificación química del polietileno, mediante la copolimerización de etileno con el monómero polar 4-penten-1-triisopropilviníloxilano, empleando el catalizador dicloruro de bisbutilciclopentadienil de zirconio  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  activado con metilaluminoxano (MAO), empleando una relación molar [MAO]/[catalizador] de 3000, a diferentes concentraciones de comonómero polar, las copolimerizaciones se llevaron a 50 °C durante 40 minutos. Los resultados obtenidos muestran una disminución de la actividad catalítica conforme se incrementa el contenido de comonómero polar en la polimerización, el polímero sintetizado se caracterizo por RMN de  $^1H$ , GPC, DSC y FTIR con la finalidad de comprobar la incorporación del comonómero.

## Introducción

A pesar de que las poliolefinas son utilizadas en un amplio rango de aplicaciones, la falta de grupos polares en su estructura las limita en algunos usos, particularmente en: adhesión, tintura, impresión ó en la compatibilidad con polímeros funcionales. La incorporación de grupos polares en las poliolefinas incrementará su rango de aplicaciones<sup>1</sup>.

Actualmente la incorporación de grupos polares en las cadenas de las poliolefinas, se realiza por la polimerización directa de etileno y monómeros polares en donde se emplean catalizadores con metales de transición ó por extrusión reactiva<sup>2,3</sup>.

Cabe mencionar que la polimerización directa presenta el inconveniente de la desactivación del catalizador en presencia de heteroátomos como oxígeno, nitrógeno y azufre, es por ello que en años recientes mediante la polimerización con catalizadores metallocenos para la obtención de poliolefinas funcionalizadas, se han desarrollado estrategias en las cuales se evite la desactivación del catalizador, los mejores resultados se obtienen cuando se emplean monómeros con heteroátomos separados del doble enlace mediante una cadena larga<sup>4,5</sup> y el uso de monómeros con grupos de protección<sup>6</sup>.

En este trabajo de investigación se estudió la polimerización de etileno con el monómero 4-penten-1-triisopropilviníloxilano, el cual presenta el grupo hidroxilo protegido por el grupo triisopropilsilil que le infiere un efecto estérico importante al heteroátomo, para evitar la desactivación del catalizador y promover la incorporación del comonómero en el polietileno.

## Sección experimental

La síntesis del catalizador y del monómero se llevaron a cabo en atmósfera inerte mediante una línea de argon-vacío, empleando la técnica de Schlenk. La síntesis del catalizador de dicloruro de bisbutilciclopentadienil de zirconio se llevo a cabo modificando la síntesis del

ligante<sup>7</sup>. La purificación de reactivos y disolventes se realizó de acuerdo a métodos de purificación ya conocidos<sup>8</sup>.

#### *Copolimerización de etileno con 4-penten-1-triisopropilviníloxisilano.*

Las copolimerizaciones de etileno con el 4-penten-1-triisopropilviníloxisilano se llevaron a cabo empleando diferentes concentraciones de comonómero polar de 0.005-0.02 mol, a una relación molar [MAO]/[catalizador] de 3000. Las polymerizaciones se realizaron de acuerdo al siguiente procedimiento.

En un reactor Parr 5100 de 600 mL se agregó primeramente el cocatalizador (MAO) y el disolvente isooctano, enseguida se adicionó el comonómero 4-penten-1-triisopropilviníloxisilano y se saturó el sistema con 40 psi de presión de etileno, manteniendo una temperatura de 50 °C.

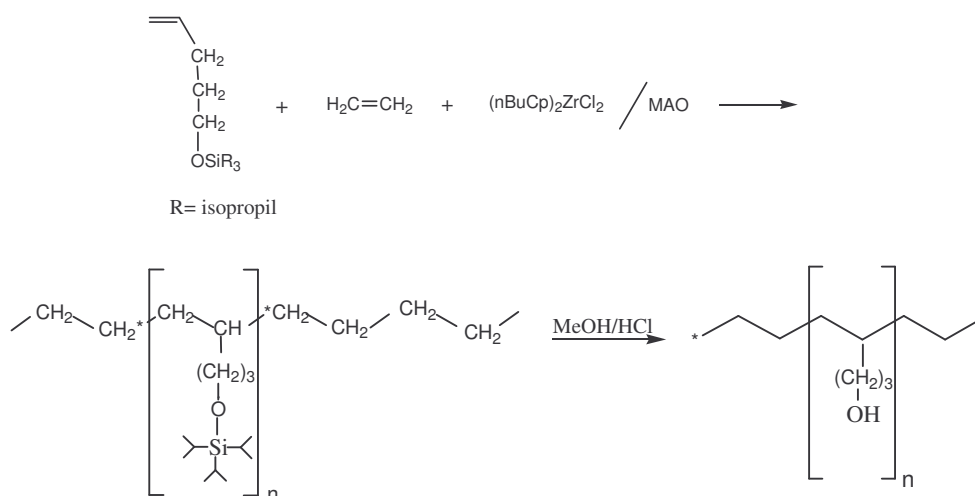
Posteriormente, se adicionó el catalizador en tolueno por medio de una bureta de adición, la reacción de polymerización se mantuvo con una agitación de 400 rpm bajo flujo constante de etileno por 40 minutos. Transcurrido este tiempo el reactor se desgasificó y se desactivó la polymerización adicionando al sistema una solución de metanol-ácido clorhídrico, el polímero fue precipitado en metanol acidificado, dejándose la solución en agitación durante 3 horas, el polímero fue filtrado y lavado con metanol limpio. Finalmente el polímero se seco en una estufa de vacío a 70 °C por 12 horas.

Los espectros de resonancia magnética de protón (RMN <sup>1</sup>H) se caracterizaron en equipo JEOL de 300 MHZ. Los cromatogramas de peso molecular se analizaron en un equipo de cromatografía de permeación en gel Alliance GPCV-2000, empleando triclorobenceno como eluyente.

El análisis térmico se llevo a cabo en un equipo DSC TA Instrument MDSC 2920. Los espectros de infrarrojo se llevaron a cabo en un equipo Nicolet Magna 5100 el corrido de los espectros fue de la región de 600 cm<sup>-1</sup>- 3600 cm<sup>-1</sup>, con 32 scans de barrido.

#### **Resultados y Discusión.**

En la figura 1 se ilustra el esquema de polymerización del etileno con el comonómero polar mediante el sistema catalítico (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO.



**Figura 1.-** Esquema de polymerización de etileno con el monómero 4-penten-1-triisopropilviníloxisilano.

Los resultados de las copolimerizaciones de etileno con el monómero polar 4-penten-1-triisopropilviníloxisilano muestran que conforme se incrementa la cantidad de comonómero polar en las polimerizaciones la actividad catalítica disminuye gradualmente (Tabla 1), esta disminución en la actividad es debido a la baja tolerancia que presentó el sistema catalítico en presencia del monómero polar; a pesar de que el grupo triisopropilsilil presenta un efecto estérico importante, el par de electrones del oxígeno del comonómero tiende a coordinarse hacia el centro metálico de la especie activa, dando como resultado la desactivación parcial del mismo. Cuando se emplean 0.02 moles del comonómero y una relación molar [MAO]/[catalizador] de 1500 únicamente se obtiene trazas de polímero. Para evitar una desactivación importante de las especies activas generadas por el sistema catalítico (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO, se usó una relación molar [MAO]/[catalizador] de 3000, para hacer más eficiente la formación de las especies activas y al mismo tiempo precoordinar el monómero polar, los resultados se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1.-** Resultados de las polimerizaciones de etileno con el monómero polar 4-penten-1-triisopropilviníloxisilano.

Moles de comonómero	% incorporación <sup>c</sup>	Mw (gr/mol)	Actividad catalítica <sup>b</sup>	Tm (°C)
0.02	0.136	102,618	107.28	126.87
0.015	0.189	82,787	482.2	124.55
0.01	0.108	34,215	993.75	128.47
0.005	0.063	42,274	1948.1	129.34

[catalizador]=1.6x10<sup>-5</sup> mol, 40 psi de etileno, 40 minutos a 400 rpm.

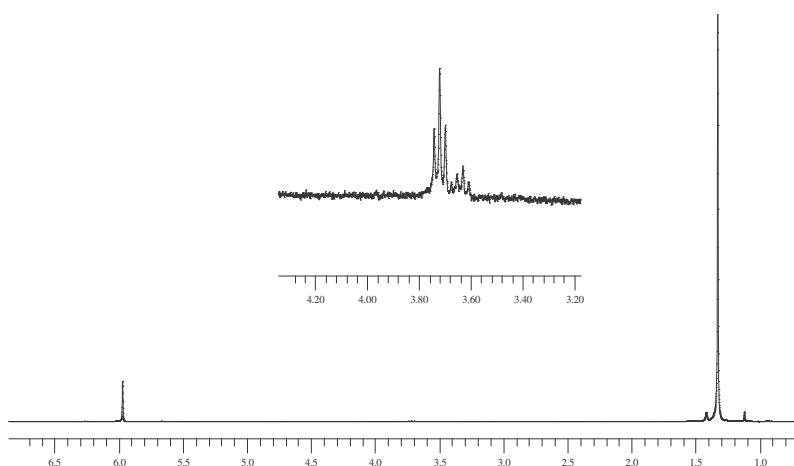
b.- Actividad catalítica kg. polímero/ ([catalizador] \* hora).

c.-determinada por RMN de <sup>1</sup>H.

Los pesos moleculares del polietileno funcionalizado varían de acuerdo a la concentración del comonómero en la polimerización, el Mw máximo fue de 102,618 gr/mol y correspondió al experimento con mayor concentración del comonómero, sin embargo en esta copolimerización se obtuvo la menor actividad catalítica. La actividad catalítica aumenta a medida que la concentración del comonómero disminuye y presentó su máximo valor [1948.1 Kg. Polímero/([catalizador]\* hora)] al emplear 0.005 moles del comonómero.

Otra característica importante que aporta la evidencia de la incorporación del comonómero fue obtenida de la temperatura de fusión de los copolímeros sintetizados, se observó que al incrementar el contenido de comonómero en el polietileno se provoca una disminución significativa del punto de fusión<sup>4,5</sup>.

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H presenta una señal en 3.5 ppm correspondiente a los protones de -CH<sub>2</sub>-O del comonómero polar incorporado en el polietileno, en 1.3 ppm aparecen los protones metilénicos del polietileno, el desplazamiento en 6 ppm corresponde a los protones residuales del disolvente deuterado (Figura 2).



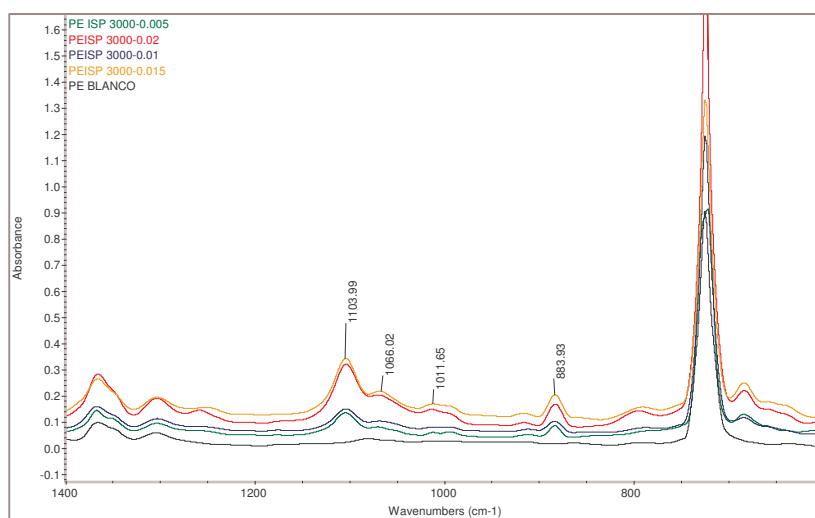
**Figura 2.-** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la copolimerización de etileno con el 4-penten-1-triisopropilvinilóxisilano (0.015 mol).

La composición de los copolímeros fue determinada por el análisis de RMN de  $^1\text{H}$  mediante la integración de los señales mencionadas se calculó el porcentaje de incorporación del comonomero en el polietileno, presentándose un mayor % de incorporación en la polimerización que empleó 0.015 mol de comonomero polar.

Cabe mencionar que la incorporación del comonomero polar en el polietileno se dio de manera al azar en todos los casos.

En la figura 3 se muestran los espectros de Infrarrojo correspondientes a los copolímeros y al homopolímero de polietileno, del análisis de los espectros se destaca las bandas de absorción en  $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los estiramientos<sup>9</sup> del enlace C-O que presentaron los copolímeros sintetizados, es importante señalar que estas bandas no están presentes en el polietileno sin funcionalizar.

Otra banda característica que confirma la incorporación del comonomero es la flexión fuera del plano del enlace C-O localizada en  $883\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.-** Absorción en IR del enlace C-O de los polímeros modificados químicamente.

### **Conclusiones**

El empleo del monómero polar 4-penten-1-triisopropilviníloxisilano con triisopropilsilil como agente de protección del grupo hidroxilo, mostró ser un método útil para llevar a cabo la modificación química del polietileno sintetizado en el laboratorio; a pesar de que el monómero polar presenta un efecto estérico importante, se presenta cierta desactivación con la especie activa responsable de la polimerización.

### **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de postgrado otorgada para la realización de la tesis de doctorado, al CIQA por el apoyo económico brindado mediante el proyecto interno 80335.

### **Referencias**

- 1.-T.C.Chung *New Advances in Polyolefins* T.C.Chung, Ed.; Plenum Press, New York, 1993;59-85.
- 2.-J.Scheirs;W.Kaminsky *Metallocene-based Polyolefins*, John Wiley & Sons, England,2000;Vol 434-436.
- 3.-M.J. Yanjarappa; S.Sivaram *Progress in Polymer Science* 2000,27,1347.
- 4.-P.Altonen;B. Lofgren *Macromolecules* 1995,28,5353.
- 5.- P.Altonen; G.Fink *Macromolecules* 1996,98,5255.
- 6.- S.Kesti; R.Waymouth *Macromolecules* 1998,31,2019.
- 7.-M.Bochmann;S.Lancaster *Organometallics* 1993,12,633.
- 8.- D.Perrin;W.Armarego *Purification of Laboratory Chemicals* Pergamon Press,1992.
- 9.-R.Silverstein; G.Clayton; T. Morill. *Spectrometric Identification of Compounds*, John Wiley & Sons, New York,1993.